

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局

(43)国際公開日

2001年5月31日 (31.05.2001)

PCT

(10)国際公開番号

WO 01/38604 A1

(51)国際特許分類: C23C 18/18, H05K 3/40 (72)発明者: および
 (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 清田 優
 (SEITA, Masaru) [JP/JP]. 土田秀樹 (TSUCHIDA,
 Hideki) [JP/JP]. 今成眞明 (IMANARI, Masaaki)
 [JP/JP]. 杉田芳博 (SUGITA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒
 330-0031 埼玉県大宮市吉野町2丁目269番地4 日本
 リーロナール株式会社 技術研究所内 Saitama (JP).
 ブレッシュビル (BRASCH, Bill) [US/US]. ギャレイ
 ヘンリー (GARAY, Henry) [US/US]. ワーリヨルド
 キース (WARYOLD, Keith) [US/US]; ニューヨーク
 州 11520 フリーポート バッファロー アベニュー 272
 シップリーロナール内 New York (US).

(21)国際出願番号: PCT/JP00/08214 (74)代理人: 弁理士 千田 稔, 外 (SENDA, Minoru et
 al.); 〒102-0075 東京都千代田区三番町6番地 KB-6ビ
 ル3階 Tokyo (JP).

(22)国際出願日: 2000年11月21日 (21.11.2000) (76)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
 JP, KR, LS, LY, MA, ME, MN, MT, NG, PE, PT, RO, SI, TW,
 VE, VN, ZA

(25)国際出願の言語: 日本語 (77)特許出願用語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

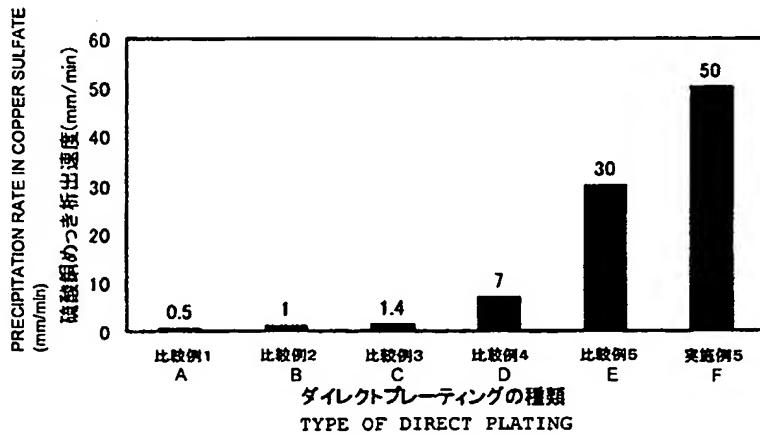
(30)優先権データ:
 特願平11/331289 1999年11月22日 (22.11.1999) JP
 特願平2000-329948 2000年10月30日 (30.10.2000) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
 リーロナール株式会社 (LEARONAL JAPAN INC.)
 [JP/JP]; 〒103-0004 東京都中央区東日本橋2丁目28番
 5号 Tokyo (JP).

/締葉有/

(54)Title: ACCELERATOR SOLUTION FOR DIRECT PLATING AND METHOD FOR DIRECT PLATING

(54)発明の名称: ダイレクトプレーティング用アクセラレータ浴液およびダイレクトプレーティング方法



A ... COMPARATIVE EXAMPLE 1 D ... COMPARATIVE EXAMPLE 4
 B ... COMPARATIVE EXAMPLE 2 E ... COMPARATIVE EXAMPLE 5
 C ... COMPARATIVE EXAMPLE 3 F ... EXAMPLE 5

(57)Abstract: An accelerator solution comprising a copper ion and a reducing agent; and a method for direct plating comprising using the accelerator solution. The use of the method allows rapid formation of a thin film of copper on a resin substrate, which leads to significant improvement of the productivity of a copper-resin composite material. Further, a thin film of copper formed by the present method can provide a higher rate of precipitation of electrolytic copper when subjected to an electrolytic copper plating, as compared to a thin film formed by a conventionally known method. The accelerator solution can be stabilized by the addition of a water-soluble cerium compound, a water-soluble thallium compound and/or a water-soluble sulfide.

/締葉有/

WO 01/38604 A1



IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(57) 要約:

ダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液およびダイレクトプレーティング方法を提供する。

本発明のダイレクトプレーティング方法は、銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液を使用するダイレクトプレーティング方法が開示される。本発明の方法によると、短時間で樹脂基体上に銅薄膜を形成させることができるので、銅-樹脂複合材料の生産性を飛躍的に向上させることができる。また、本発明のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜は、その後、電解銅めっきに供された場合に、従来の公知のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜よりも電解銅の析出速度が速い。また、本発明のアクセレレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および/または水溶性硫化物を添加することにより浴液の安定化が図られる。

明細書

ダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液および
ダイレクトプレーティング方法

技術分野

本発明は、銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液に関する。また、本発明は前記アクセレレータ浴液を用いたダイレクトプレーティング方法および前記方法によって得られる銅ー樹脂複合材料に関する。さらに、本発明は前記アクセレレータ浴液の安定化方法に関する。

背景技術

従来、非電導性プラスチック基材上に銅被膜を析出させる方法としては、ホルムアルデヒドを用いた無電解銅めっき浴が工業的に一般に用いられている。例えばプリント回路基板の製造工程においては、無電解銅めっきによってスルーホール内に銅の電導性被膜を形成した後に、これを素地として電解銅めっきが施される。

しかし、この無電解銅めっき浴を用いて、パラジウムまたはパラジウムーすず触媒を付着させた樹脂上に銅を析出させる場合、処理時間が長くなるという問題があり、また浴の安定性にも問題があった。また、無電解銅めっき浴の銅析出速度を上げた場合、完全な銅の被覆を形成させることができなかった。また、高速無電解銅めっき浴においては浴の安定性が著しく低下するという問題がある。更に、生産性向上のために水平処理が行われる場合には、無電解銅めっき浴は、高温、高圧力で使用されることとなるので、浴を安定化させることがより重要となる。

無電解銅めっき浴における上述の問題のために、無電解銅めっきを使用しない

方法がいくつか提案されている。これらの方法は通称ダイレクトプレーティング法として知られており、大別して P d – S n 付与方式、カーボンブラック付与方式および有機電導性被膜付与方式の 3 つの方式がある。しかし、これらの方によって製造されたプリント配線基板は、基体とめっき被膜の密着性の問題、耐熱性等の問題があり、信頼性はまだ充分とは言えない。また、その後に電解銅めっきを行った場合、銅の析出速度が遅いという問題もある。

よって、無電解銅めっきにおける問題点を解消し、さらに、従来のダイレクトプレーティング法よりも優れた銅めっき方法が望まれている。

発明の開示

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、本発明は、従来使用されている無電解銅めっきおよび従来のダイレクトプレーティング方法の問題点を解決し、均一で、通電性の高い銅薄膜を形成させることにより、該銅薄膜上に被覆される電解銅めっき層の被覆性および被覆速度を向上させることを可能にし、短時間で銅薄膜を形成させることにより、銅－樹脂複合材料の生産性を飛躍的に向上させることを可能にするような、ダイレクトプレーティング方法を提供すること、および、前記ダイレクトプレーティング方法に使用される、銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液を提供することを目的とする。

また、本発明は、ダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物を添加することにより、前記アクセレレータ浴液を安定化する方法を提供することを目的とする。

本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液は、銅イオンおよび還元剤を含む水性溶液であり、また、さらに、任意に、錯化剤、水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および／または水溶性硫化物を含む前記アクセレ

レータ浴液も本発明の範囲内のものである。また、パラジウムまたはパラジウム－すず触媒を付着させた樹脂基体を前記ダイレクトプレーティング用アクセレータ浴液で処理することによるダイレクトプレーティング方法、および該方法により生じた銅－樹脂複合材料も本発明の範囲内のものである。さらに前記複合材料を電解銅めっきする方法および該方法により得られる銅－樹脂複合材料も本発明の範囲内のものである。

さらに、本発明のダイレクトプレーティング用アクセレータ浴液に、水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および／または水溶性硫化物を添加することによる、浴液の安定化方法も本発明の範囲内のものである。

本発明における「ダイレクトプレーティング」とは、後の硫酸銅めっき等の本来のめっき処理前に行われるめっき方法であり、樹脂の導通化方法の1つであって、無電解めっきに対する概念である。本発明においては、銅イオンと還元剤を含むアクセレータ浴液をダイレクトプレーティング方法において使用することにより、パラジウムまたはパラジウム－すず触媒を表面上に有する樹脂基体上に、通電性の高い、銅を含む薄膜が短時間で形成されることとなる。

また、本発明における「アクセレータ浴液」とは、パラジウムまたはパラジウム－すず触媒を表面に有する基体に接触することにより、基体上に銅薄膜を形成させることが可能な浴液をいい、本発明の「ダイレクトプレーティング用アクセレータ浴液」は銅イオンおよび還元剤を含む水性溶液である。本発明においては、「アクセレータ浴液」中に銅イオンと還元剤が同時に存在するところに特徴がある。

アクセレータ浴液に含まれる銅イオンは、アクセレータ浴液中に銅イオンとして存在すればよく、そのソースは問わない。例えば、浴液に溶解すると銅イオンを生じさせることとなる銅化合物を浴液に供給しても良いし、前記銅化合物を一旦水に溶解し、銅イオンを含む溶液とした後にその溶液を浴に供給しても良い。前記銅のソースとして使用できる銅化合物としては、水溶性で銅元素を含ん

であり、公知の銅めっき液で銅のソースとして使用されている物質であれば、任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。好ましくは、銅のソースとなる銅化合物としては、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅、水酸化銅、スルファミン酸銅、炭酸銅、酸化銅等が挙げられる。より好ましくは、硫酸銅および塩化銅が挙げられる。上記銅化合物としては、1種類の銅化合物が使用されても良いし、複数の銅化合物が使用されても良い。

アクセレレータ浴液における銅イオンの濃度は、通常、金属銅換算で0.5～5g/L、好ましくは1～2g/Lとすることが適當である。但し、本発明のアクセレレータ浴液が錯化剤を含み、その濃度が高い場合には、銅イオン濃度は2g/L以上であっても良い。例えば、銅イオン濃度は、10g/Lとすることも可能である。

本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液に使用される還元剤としては、水溶性であって、銅イオンを還元して樹脂基体上に金属銅を析出させることができるものであれば、特に制限なく使用できる。使用可能な還元剤としては、好ましくは、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、およびこれらの各化合物の誘導体等を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく公知の任意の還元剤が使用できる。より好ましくは還元剤は、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、およびこれらの各化合物の誘導体である。さらに好ましくは、還元剤は水素化ホウ素ナトリウムである。上記還元剤としては、1種類の還元剤が使用されても良いし、複数の還元剤が使用されても良い。

アクセレレータ浴液中の還元剤濃度は、通常、0.1～10g/L程度、好ましくは0.5～2g/L程度とすればよい。10g/Lを超える濃度では浴が不安定となり、また還元剤の消耗が大きくなり易い。

本発明のアクセレレータ浴液は任意に錯化剤を含むことができる。アクセレ

ータ浴液中に含まれる錯化剤は、銅イオンを錯化できるものであれば各種の錯化剤を使用することができる。錯化剤としては、例えば、ポリアミンおよびその塩、アミノカルボン酸およびその塩、アミンアルカノール化合物およびその塩、オキシカルボン酸およびその塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明に使用できる錯化剤としては、1種類の錯化剤が使用されても良いし、複数の錯化剤が使用されても良い。

ポリアミンおよびその塩としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレンテトラミンおよびトリエチレンテトラミン等、並びにこれらの塩酸塩、硫酸塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

ポリアミンおよびその塩はアクセレレータ浴液中において、通常、1～100g/L、好ましくは、5～50g/Lの濃度で使用可能である。

アミノカルボン酸およびその塩としては、イミノ二酢酸およびそのナトリウム塩、ニトリロ三酢酸およびそのナトリウム塩、および、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、テトラヒドロキシエチレンジアミン酢酸、ジヒドロキシメチルエチレンジアミン二酢酸およびエチレンジアミン四酢酸、シクロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、N, N, N', N' - テトラキス-(2-ヒドロキシルプロピル)エチレンジアミン等、並びにこれらのナトリウム塩およびカリウム塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

アクセレレータ浴液中における、これらの化合物は、通常、1～100g/L、好ましくは、5～50g/Lの濃度で使用可能である。

アミンアルカノール化合物としては、モノー、ジー、トリーエタノールアミンが好ましいが、これらに限定されるものではない。アクセレレータ浴液中におけるアミンアルカノール化合物は、通常、5～200mL/L、好ましくは、50～100mL/Lの濃度で使用可能である。

オキシカルボン酸としては、例えば、酒石酸、クエン酸、グルコン酸が挙げら

れ、オキシカルボン酸塩としては、例えば、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウムカリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウム、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸カリウムが挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明のアクセレレータ浴液中における上記化合物は、通常、1～100 g/L、好ましくは、5～50 g/Lの濃度で使用可能である。

本発明のアクセレレータ浴液は、任意に、水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物を含むことができる。アクセレレータ浴液に水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物が含まれる場合には、該浴液の安定性が大幅に改善されることとなる。好ましくは、本発明のアクセレレータ浴液は、水溶性タリウム化合物および/または水溶性セリウム化合物を含む。

本発明のアクセレレータ浴液に含まれ得る水溶性タリウム化合物または水溶性セリウム化合物としては、タリウムまたはセリウム元素を含んでおり、アクセレレータ浴液に可溶の化合物であれば任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。また、本発明のアクセレレータ浴液に含まれ得る水溶性硫化物としては、硫化物の形態で硫黄元素を含んでおり、アクセレレータ浴液に可溶の化合物であれば任意の化合物を使用することができ、特に限定されるものではない。前記水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物または水溶性硫化物としては、セリウム元素またはタリウム元素、もしくは硫化物の形での硫黄元素のなかの何れか一種類の元素を含む化合物でも良いし、化合物中にセリウム元素、タリウム元素および硫化物の形での硫黄元素の中の複数の元素を含む化合物であっても良い。また、上記化合物としては、1種類の化合物が使用されても良いし、複数の化合物が使用されても良い。

前記水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物はアクセレレータ浴液に直接溶解させても良いし、前記化合物を一旦水に溶解

した後にその溶液を浴液に添加しても良い。

本発明に使用可能な水溶性セリウム化合物としては、例えば、酢酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、臭化セリウム、炭酸セリウム、塩化セリウム、フッ化セリウム、シュウ酸セリウム等の塩類およびその水和物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明に使用可能な水溶性タリウム化合物としては、例えば、塩化タリウム、ギ酸タリウム、硝酸タリウム、酸化タリウム、硫酸タリウム、酢酸タリウム、ヨウ化タリウム等の塩類およびその水和物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明に使用可能な硫化物としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硫化物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましくは、水溶性硫化物としては、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、硫化カリウム、硫化水素カリウム、硫化バリウム、硫化水素バリウム、硫化マグネシウム、硫化水素マグネシウム等が挙げられる。好ましくは、水溶性硫化物は硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム、硫化カリウム、硫化水素カリウムである。

アクセレレータ浴液中に含まれる水溶性タリウム化合物、水溶性セリウム化合物および/または水溶性硫化物の量は、アクセレレータ浴液を安定化するのに充分な量であり、アクセレレータ浴液中に含まれる水溶性セリウム化合物は、通常、 $1\text{ mg/L} \sim 1000\text{ mg/L}$ 、好ましくは $5\text{ mg/L} \sim 30\text{ mg/L}$ であり、水溶性タリウム化合物は、通常、 $1\text{ mg/L} \sim 1000\text{ mg/L}$ 、好ましくは、 $5\text{ mg/L} \sim 30\text{ mg/L}$ であり、水溶性硫化物は、通常、 $1\text{ mg/L} \sim 100\text{ mg/L}$ 、好ましくは、 $5\text{ mg/L} \sim 30\text{ mg/L}$ である。

本発明のアクセレレータ浴液には、必要に応じて、各種の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、pH調整剤や、被膜改善剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

pH調整剤は、本発明におけるダイレクトプレーティング方法に使用されるアクセレレータ浴液のpHを適切な値に維持することにより、銅イオンを銅として

析出させる還元反応を促進させるように働く。このようなpH調整剤としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸などの無機酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。pH調整剤はアクセレレータ浴液のpHを適切な値に調整するのに充分な量で添加されることとなる。本発明のダイレクトプレーティング方法に使用されるアクセレレータ浴液のpHは、好ましくは10以上であり、より好ましくは、13以上である。

被膜改善剤は、本発明の方法によって生じる銅薄膜の物性、例えば、延性、抗張力、硬度、内部応力等の物性を改善したり、析出する銅粒子を微細化するなどの目的で添加される。このような被膜改善剤としては、例えば、硫化物や、チオ化合物のような硫黄含有化合物、ジピリジルやエチレンオキサイド型界面活性剤、ポリエチレングリコール等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの添加剤は単独で使用されても良いし、複数の添加剤が使用されても良い。

本発明の方法に使用される樹脂基体は、使用目的に応じた適度な物性、例えば、強度、耐腐食性等を有する樹脂基体であれば、任意の樹脂からなる、任意の形状の樹脂基体であることができ、特に限定されるものではない。また、本発明で使用可能な樹脂基体は、樹脂成型物に限定されず、樹脂間にガラス繊維強化材等の補強材を介在させた複合物であってもよく、或いはセラミックス、ガラス、金属等の各種の素材からなる基材に樹脂による被膜を形成したものであってもよい。

樹脂基体には任意の樹脂が使用可能であり、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、分岐低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン、ポリブテン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリスチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのハロゲン含有樹脂；A S樹脂；A B S樹脂；M B S樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリアクリル酸メチルなどのポリアクリル酸エステ

ル樹脂；ポリメタアクリル酸メチルなどのポリメタアクリル酸エステル樹脂；メタアクリル酸メチルースチレン共重合体樹脂；無水マレイン酸ースチレン共重合体樹脂；ポリ酢酸ビニル樹脂；プロピオン酸セルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂；エポキシ樹脂；ポリイミド樹脂；ナイロンなどのポリアミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアリレート樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂；ポリエチレンオキサイド樹脂；P E T樹脂などの各種ポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリサルホン樹脂；ポリビニルエーテル樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；ポリフェニレンオキサイドなどのポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリブチレンテレフタレート樹脂；ポリメチルペンテン樹脂；ポリアセタール樹脂；塩ビ-酢ビコポリマー；エチレン-酢ビコポリマー；エチレン-塩ビコポリマー；等およびこれらのコポリマーならびにブレンドのような熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂；キシレン樹脂；グアナミン樹脂；ジアリルフタレート樹脂；ビニルエステル樹脂；フェノール樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；フラン樹脂；ポリイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；マレイン酸樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；等の熱硬化性樹脂、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましい樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビニル樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッ素系樹脂、A B S樹脂が挙げられ、より好ましくは、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、フッ素系樹脂、A B S樹脂であり、さらにより好ましくは、エポキシ樹脂、およびポリイミド樹脂である。また、樹脂基体は、単独の樹脂からなるものであってもよく、また複数の樹脂からなるものでもよい。また、他の基体上に樹脂が塗布、または積層されたような複合物であっても良い。

本発明に使用されるパラジウムまたはパラジウム-すずの触媒としては、市販の公知のパラジウムまたはパラジウム-すず触媒が使用できる。使用される触媒はパラジウムまたはパラジウム-すず触媒が媒体中にコロイドとして存在する触

媒液の形態のものである。例えば、日本リーロナール社製パラジウムーすず触媒であるコンダクトロンD P アクチベーターコンク、コンダクトロンD P - H アクチベーターコンク等を水で希釈したものが使用可能であるがこれらに限定されるものではない。パラジウムーすず触媒が使用される場合には、該触媒中のパラジウムとすずの比率は、好ましくは、パラジウム：すず=1：1～1：100であり、より好ましくは、1：1～1：10である。

本発明のダイレクトプレーティング方法においては、まず、樹脂基体上にパラジウムまたはパラジウムーすず触媒を付着させる。この触媒付着方法としては、触媒が樹脂基体上に付着するのであれば任意の方法を使用することができ、例えば、樹脂基体を触媒液中に浸漬するか、または樹脂基体に触媒液を噴霧する方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、樹脂基体には、触媒付与前に必要に応じて、例えば、カチオン界面活性剤等を含有するコンディショナーで樹脂基体を浸漬、噴霧処理することにより、樹脂基体上にパラジウムまたはパラジウムーすず触媒を付着し易くするためのコンディショニング処理、およびエッチング処理を行うこと等も可能である。

本発明において使用される触媒液中の触媒濃度は、パラジウム濃度として30mg/L～500mg/L、好ましくは70mg/L～200mg/Lである。パラジウム濃度が低すぎる場合は、還元剤を含む銅溶液で十分な銅の析出が得られず、パラジウム濃度が高すぎる場合は、パラジウム触媒の吸着が過剰となり密着性が低下し、コスト高にもなるので好ましくない。

樹脂基体上への触媒の付着処理は、上述のように樹脂基体を触媒液に浸漬または樹脂基体に触媒液を噴霧することにより行われる。垂直処理の場合は、付着処理時間は通常3～10分、好ましくは5～8分であり、付着処理温度は通常25～50℃、好ましくは35～45℃である。水平処理の場合は付着処理時間は通常15秒～3分、好ましくは30秒～2分であり、付着処理温度は通常25～50℃、好ましくは35～45℃である。

次いで、本発明のダイレクトプレーティング方法においては、前記処理により得られた、表面上に触媒を有する樹脂基体は、本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ液で処理される。本発明のアクセレレータ液には銅イオンおよび還元剤が含まれているので、該アクセレレータ液による処理によって、樹脂基体上に銅薄膜が直接形成され、銅ー樹脂複合材料が得られる。

本発明のダイレクトプレーティング方法では、樹脂基体上に触媒を付着させた後、銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ液で処理されるので、前記銅ー樹脂複合材料中の銅薄膜には、触媒として付着したパラジウムまたはパラジウムーすずが金属として存在することとなる。また、本発明のダイレクトプレーティング方法によって形成された銅薄膜の厚さは、通常 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、同じ触媒および樹脂基体を用いて無電解銅めっきを行った場合の銅薄膜の一般的な厚さである $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ と比較してより薄い。

本発明のダイレクトプレーティングにおける、アクセレレータ浴液による処理は、樹脂基体をアクセレレータ浴液に浸漬または樹脂基体にアクセレレータ浴液を噴霧することにより行われる。垂直処理の場合は、浴液処理時間は通常 1 ~ 15 分、好ましくは 3 ~ 5 分であり、浴液処理温度は通常 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 60^\circ\text{C}$ である。水平処理の場合は浴液処理時間は通常 15 秒 ~ 2 分、好ましくは 30 秒 ~ 1 分であり、浴液処理温度は通常 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 60^\circ\text{C}$ である。本発明のダイレクトプレーティング方法における好ましい様においては、同じ触媒および樹脂基体を用いて無電解銅めっきを行った場合に比べ処理時間が短縮される。

本発明のダイレクトプレーティング方法により得られた銅ー樹脂複合材料は、電解銅めっき処理に供され、該複合材料の銅薄膜上にさらに銅層が形成されることとなる。前記電解銅めっき方法としては、硫酸銅めっき、シアン化銅めっき、ピロリン酸銅めっきなど、公知の、任意の電解銅めっき法が使用可能である。好

ましくは、硫酸銅めっきである。

本発明のダイレクトプレーティング方法を行った後、電解銅めっきをして得られる、電解銅めっき層を有する銅ー樹脂複合材料は、他の方法により製造された銅ー樹脂複合材料に比較して、電解銅めっき層の被覆性に優れている。また、本発明のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜上に、その後、電解銅めっきを行った場合には、従来の公知のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜よりも電解銅の析出速度が速いという効果が得られる。

図面の簡単な説明

図1はダイレクトプレーティング法により形成された銅薄膜上への硫酸銅めっきにおける銅の析出速度を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

実施例

以下の各実施例および比較例の各工程は、特に明示されていない限りは、それぞれの工程で通常使用される市販の薬剤を使用し、通常行われる条件で行われた。

実施例 1～4

本発明のダイレクトプレーティング方法および電解銅めっき法による銅ー樹脂複合材料の製造

樹脂基体として、ガラス繊維とビスフェノールA系エポキシ樹脂 (FR-4) からなり、板厚1.6 mmの銅張4層板 (日立化成社製) を使用した。実施例1～4においてはそれぞれ、下記表1～4に示されるような工程で処理を行い、複合材料を製造した。実施例1および2は処理は垂直処理で行われ、実施例3および4は水平処理で行われた。

実施例 1

表1

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	65°C	5分
エッチング	25°C	1分
Pd-Sn触媒付与	43°C	5分
還元剤を含む銅溶液*	60°C	5分
電解銅めっき	25°C	40分

*: 還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
ビピリジル	10mg/L
硫酸タリウム	12mg/L
pH	12.5

上記工程にて処理した場合、処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了までは 16 分間であった。また、性能評価においては、耐熱試験 (260°C オイル / 10 秒, 25°C メタノール / 10 秒) を 100 サイクル行っても内層銅箔と電解銅めっき被膜とののはがれは無く良好であった。また、電解銅めっき被膜の被覆性も穴径 0.3 mm 100 穴を観察した結果、ボイドは無く良好な被覆性を示していた。

実施例 2

表2

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	65°C	5分
エッチング	25°C	1分
Pd-Sn触媒付与	25°C	5分
還元剤を含む銅溶液*	60°C	15分
電解銅めっき	25°C	40分

* : 還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	15g/L
ビピリジル	10mg/L
pH	12.5

上記工程にて処理した場合、ダイレクトプレーティング浴において15分間処理したところ、電解銅めっきで必要な量の銅が析出した。処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了までは26分間であった。

性能評価においては、耐熱試験（260°Cオイル／10秒、25°Cメタノール／10秒）を100サイクル行っても内層銅箔と電解銅めっき被膜とののはがれは無く良好であった。また、電解銅めっき被膜の被覆性も穴径0.3mm 100穴を観察した結果、ボイドは無く良好な被覆性を示していた。

実施例 3

表3

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25°C	15秒
コンディショニング	45°C	15秒
Pd-Sn触媒付与	43°C	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60°C	30秒
電解銅めっき	25°C	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14.0

上記工程にて処理した場合、処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了までは1分30秒であった。また、性能評価においては、耐熱試験（260°Cオイル／10秒、25°Cメタノール／10秒）を100サイクル行っても内層銅箔と電解銅めっき被膜とのはがれは無く良好であった。また、電解銅めっき被膜の被覆性も穴径0.3mm 100穴を観察した結果、ボイドは無く良好な被覆性を示していた。

実施例 4

表4

工程	処理温度	処理時間
エッティング	25°C	15秒
コンディショニング	45°C	15秒
Pd-Sn触媒付与	43°C	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60°C	30秒
電解銅めっき	25°C	40分

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	30g/L
ビピリジル	10mg/L
pH	14.0

上記工程にて処理した場合、処理開始からダイレクトプレーティング処理の完了まで1分30秒であった。また、性能評価において、耐熱試験（260°Cオイル／10秒、25°Cメタノール／10秒）を100サイクル行っても内層銅箔と硫酸銅めっき被膜とののはがれは無く良好であった。

しかし、硫酸銅めっき被膜の被覆性を穴径0.3mm、100穴で観察した結果、ポイドは13穴で確認され、ポイド発生率は13%であった。また、無電解銅めっき浴は処理後直ちに分解した。

上述の実施例1～4に示されるように、本発明のダイレクトプレーティング法により形成された銅薄膜を電解銅めっきして得られる複合材料は耐熱性および密着性に優れるものであった。また、形成された前記複合材料においては、ポイド発生率が低減していた。よって、本発明のダイレクトプレーティング法は、電解銅めっきに適した銅薄膜を形成するものであることが明らかとなった。

実施例 5 および比較例 1 ~ 5

本発明のダイレクトプレーティング方法と公知のダイレクトプレーティング方法により得られた複合材料における電解銅の析出速度の相違

ビスフェノールA系エポキシ樹脂（FR-4）からなり、板厚1.6mmの銅張両面板（日立化成社製、縦8.5cm×横2.5cm）の上端から1.5cmの部分の銅箔を残し、それ以外の部分の銅箔を除去したものを樹脂基体として使用した。前記基体を、下記表5～10に示されるような工程でダイレクトプレーティング処理し、基体の上端から1.5cmの部分から下端までの部分にダイレクトプレーティング被膜を形成させた。前記処理後、基体下端のダイレクトプレーティング被膜を除去した。なお、比較例2においては、工程は垂直処理で行われ、実施例5並びに比較例1および3～5においては、水平処理で行われた。

実施例 5

本発明のダイレクトプレーティング処理工程

表5

工程	処理温度	処理時間
エッティング	25°C	15秒
コンディショニング	45°C	15秒
プレアクチベータ	43°C	30秒
Pd-Sn触媒付与	43°C	30秒
還元剤を含む銅溶液*	60°C	30秒
電解銅めっき	25°C	60秒

*:還元剤を含む銅溶液の組成

硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
酢酸セリウム一水和物	25mg/L
pH	14.0

比較例 1

公知のポリマー系ダイレクトプレーティング処理工程

表6

工程	処理温度	処理時間
クリーニング、エッキング	30°C	20秒
コンディショニング	65°C	30秒
導電性核(MnO ₂)の形成	87°C	43秒
導電性被膜の形成	5°C	30秒
電解銅めっき	25°C	60秒

比較例 2

公知のパラジウム-すず系ダイレクトプレーティング処理工程

表7

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	60°C	5分
エッキング	25°C	1.5分
酸洗浄	室温	1分
プレアクチベータ	室温	1分
Pd-Sn触媒付与	40°C	5分
アクセレレータ	25°C	3分
電解銅めっき	20°C	60秒

比較例 3

公知のすずフリーパラジウム系ダイレクトプレーティング処理工程

表8

工程	処理温度	処理時間
クリーニング	60°C	60秒
エッチング	25°C	30秒
コンディショニング	45°C	60秒
Pd触媒付与	43°C	150秒
Pd保護被膜の除去	60°C	40秒
電解銅めっき	25°C	60秒

比較例 4

硫化パラジウム系ダイレクトプレーティング処理工程

表9

工程	処理温度	処理時間
コンディショニング	45°C	105秒
プレアクチペータ	25°C	10秒
Pd-Sn触媒付与	42°C	105秒
Snの除去	25°C	40秒
硫化パラジウムの形成	25°C	10秒
前工程の中和	25°C	10秒
エッチング	25°C	10秒
電解銅めっき	25°C	60秒

比較例 5

公知のパラジウム－すず系ダイレクトプレーティング処理工程

表10

工程	処理温度	処理時間
エッチング	25°C	15秒
コンディショニング	45°C	15秒
プレアクチベータ	43°C	30秒
Pd－Sn触媒付与	43°C	30秒
Snの除去	60°C	30秒
電解銅めっき	25°C	60秒

次いで、基体の上端から通電して、硫酸銅 7.5 g/L；硫酸 190 g/L；界面活性剤を含む添加剤 5 mL/L；電流密度 2 A/dm² の条件で硫酸銅めっきを行い、1 分間の間に、ダイレクトプレーティング被膜上で上端から下端方向に向かって形成される電解銅層の長さを測定し、これを硫酸銅めっき析出速度とした。結果は図 1 に示す。

図 1 から明らかなように、本発明のダイレクトプレーティング法により得られた銅薄膜を使用した場合（実施例 5）には、他の方法により得られた銅薄膜を使用した場合（比較例 1～5）に比べ、電解銅の析出速度が著しく向上されていた。

比較例 6 および実施例 6

水溶性タリウム化合物による浴安定化

以下に示す、比較例 6 および実施例 6 のアクセレレータ浴液を調製し、アクセレレータ浴液としての浴安定性を比較した。

浴安定性の評価方法として、パラジウム 350 mg/L、すず 10 g/L を含

む触媒を比較例 6 および実施例 6 のダイレクトプレーティング用の銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液に添加し、浴液分解までの添加量を比較した。

表11

比較例6 浴組成		実施例6 浴組成	
硫酸銅五水和物	15g/L	硫酸銅五水和物	15g/L
EDTA	45g/L	EDTA	45g/L
ホルムアルデヒド	15g/L	ホルムアルデヒド	15g/L
ビビリジル	10mg/L	ビビリジル	10mg/L
		硫酸タリウム	12mg/L
pH	12.5	pH	12.5
温度	25°C	温度	25°C
浴安定性	Pd溶液2mL/L 添加で浴分解	浴安定性	Pd溶液20mL/L 添加で浴分解

上記の試験結果から水溶性タリウム化合物を含有する本発明のアクセレレータ浴液は、水溶性タリウム化合物を含まないアクセレレータ浴液よりも 10 倍の浴安定性を有することが明らかとなった。

比較例 7 および実施例 7

水溶性セリウム化合物による浴安定化

比較例 6 および実施例 6 と同様にして、以下の比較例 7 および実施例 7 のアクセレレータ浴液を調製した。次いで、アクセレレータ浴液としての浴安定性を比較した。

浴安定性の評価方法として、パラジウム 200mg/L、すず 10g/L を含む触媒を比較例 7 および実施例 7 のダイレクトプレーティング用の銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液に添加し、浴液分解までの添加量を比較した。

表12

比較例7 浴組成		実施例7 浴組成	
硫酸銅五水和物	4g/L	硫酸銅五水和物	4g/L
ジメチルヒダントイン	40g/L	ジメチルヒダントイン	40g/L
水素化ホウ素ナトリウム	1g/L	水素化ホウ素ナトリウム	1g/L
pH	14	pH	14
温度	60°C	温度	60°C
浴安定性	Pd溶液2mL/L 添加で浴分解	浴安定性	Pd溶液14mL/L 添加で浴分解

上記の試験結果から水溶性セリウム化合物を含有する本発明のアクセレレータ浴液は、水溶性セリウム化合物を含まないアクセレレータ浴液よりも約7倍の浴安定性を有することが明らかとなった。

産業上の利用可能性

以上、説明したように、本発明のダイレクトプレーティング方法は、銅イオンおよび還元剤を含むアクセレレータ浴液を使用することにより、均一で緻密な銅薄膜を形成させることを可能にする。また、本発明のダイレクトプレーティング方法は、樹脂基体上に均一で緻密な銅薄膜を形成させることができるので、その上に銅の層が電解めっきされた場合に、ダイレクトプレーティングによる銅薄膜と電解銅の層との間の密着性、耐熱性を向上させることができる。

また、本発明のダイレクトプレーティング方法は短時間で銅薄膜を形成させることができるので、銅-樹脂複合材料の生産性を飛躍的に向上させることができる。

さらに、本発明のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜は、その後、電解銅めっきに供された場合に、従来の公知のダイレクトプレーティング方法により形成された銅薄膜よりも電解銅の析出速度が速い。よって、本発明のダイレクトプレーティング方法は、電解銅めっき処理されるのに適した銅薄膜

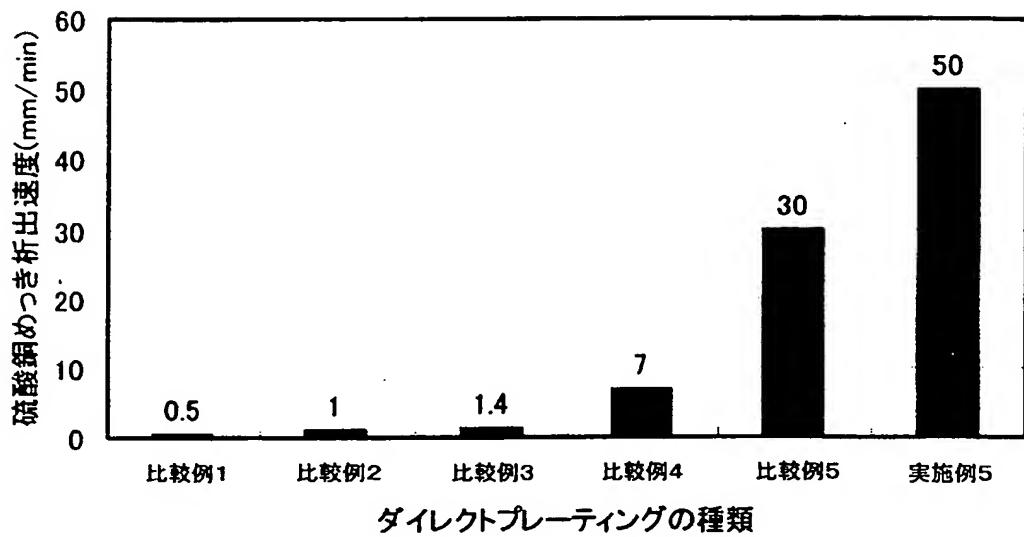
形成方法であると言える。

また、本発明は、本発明のダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物を添加することにより、前記アクセレレータ浴液を安定化することを可能にする。

請求の範囲

1. 銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液。
2. 錯化剤をさらに含む請求項1に記載のアクセレレータ浴液。
3. 水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物をさらに含む請求項1または2に記載のアクセレレータ浴液。
4. 還元剤が水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、ヒドラジン、ホルムアルデヒド、およびこれらの各化合物の誘導体、並びにこれらの混合物からなる群から選択される請求項1～3のいずれか1項に記載のアクセレレータ浴液。
5. 樹脂基体上にパラジウムまたはパラジウムーすず触媒を付着させ、該触媒が付着した樹脂基体を請求項1～4のいずれか1項に記載のアクセレレータ浴液で処理することを特徴とするダイレクトプレーティング方法。
6. 請求項5の方法により製造された複合材料。
7. 請求項6記載の複合材料を電解銅めっきすることを特徴とする電解銅めっき方法。
8. 請求項7の方法により製造された複合材料。
9. 銅イオンおよび還元剤を含むダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液に水溶性セリウム化合物、水溶性タリウム化合物および／または水溶性硫化物を添加することによる、ダイレクトプレーティング用アクセレレータ浴液の安定化方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C18/18, H05K3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C18/00-18/54, H05K3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-144439, A (Kizai K.K.), 26 May, 2000 (26.05.00), Columns 1 to 2 (Family: none)	1, 2, 5-8
PA		3, 4, 9
X	JP, 11-191675, A (Nippon Riironaale K.K.), 13 July, 1999 (13.07.99), page 2, left column, lines 7 to 12 (Family: none)	1, 2, 4-8
A	JP, 62-170483, A (Ube Industries, Ltd.), 27 July, 1987 (27.07.87) (Family: none)	1-9
A	US, 4180600, A (Nathan Feldstein), 25 December, 1979 (25.12.79) (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 05 February, 2001 (05.02.01)	Date of mailing of the international search report 13 February, 2001 (13.02.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C18/18, H05K3/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C18/00-18/54, H05K3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 2000-144439, A (キザイ株式会社), 26. 5月. 2000 (26. 05. 00), 第1-2欄, (ファミリーなし)	1, 2 5-8
PA		3, 4, 9
X	JP, 11-191675, A (日本リーロナル株式会社), 13. 7月. 1999 (13. 07. 99), 第2頁左欄7-12 行, (ファミリーなし)	1, 2 4-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 02. 01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

印

4E 8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 62-170483, A (宇部興産株式会社), 27. 7 月. 1987 (27. 07. 87) (ファミリーなし)	1-9
A	US, 4180600, A (Nathan Feldstei n), 25. 12月. 1979 (25. 12. 79) (ファミリーなし)	1-9